

文章编号: 1000-324X(2002)03-0600-05

水热合成羟基磷灰石纳米粉体的研究

徐光亮, 聂轶霞, 赖振宇

(西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621002)

摘要: 采用 CaCO_3 和 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的混合物为前驱物, 通过水热合成得到晶粒完整、分散性好、端面粒度在 100nm 以下的 HA 粉体, 并借助 XRD 和 SEM 分析讨论了前驱物配比、水热温度、反应时间与物相组成、粒度变化和晶体形貌的关系。

关键词: 水热合成; 羟基磷灰石; 纳米粉体

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

1 引言

羟基磷灰石 (HA 或 HAP) 是脊椎动物骨和齿的主要成分^[1]。作为生物陶瓷材料, 它与动物体组织的相容性好, 无生物毒性且界面生物活性优于各类医用钛合金、硅橡胶及植骨用碳素材料, 同时, 羟基磷灰石种植体能诱导周围骨组织的生长, 与骨形成牢固的化学结合, 因此可广泛用作生物硬组织的修复和替换材料^[2,3]。

生物陶瓷材料的性能与其粉体的制备方法、性质是密切相关的。目前, 国内外对羟基磷灰石的合成方法主要有热压烧结法、湿式粉末法、煅烧磷酸钙法、水热合成法、溶胶-凝胶法等^[4,5]。其中, 水热法是制备结晶良好、无团聚的纳米粉体的优选方法之一^[6]。它是在特制的密闭容器 (高压釜) 里, 用水溶液作反应介质, 通过对反应容器加热, 创造一个高温、高压反应环境, 使得通常难溶或不溶的物质溶解并且重结晶^[7]。与其他湿化学方法相比, 水热法具有如下特点: 水热法可直接得到结晶良好的粉体, 不需作高温灼热处理, 避免了在此过程中可能形成的粉体硬团聚; 通过控制水热条件, 可得到不同的粉体晶粒物相和形貌; 晶粒线度适度可调, 水热法制备的粉体晶粒线度与反应条件 (反应温度、反应时间、前驱物形式等) 有关; 工艺较为简单^[6]。

目前, 水热法主要用于制备涂层, Pham 等人^[8]利用水热法在金属钛表面涂覆一层羟基磷灰石膜。同时, 也有研究用水热法合成羟基磷灰石, Toyama 等人^[9]采用水热法合成了羟基磷灰石的晶须。但采用水热法合成纳米羟基磷灰石的研究目前尚未见报道, 本工作采用 CaCO_3 和 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为前驱物, 通过水热合成制备纳米羟基磷灰石, 并考察了在不同水热条件下的物相和形貌。

2 实验

将化学纯的 CaCO_3 和 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末按一定的 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 混合, 放入大连第四仪

收稿日期: 2001-04-27, 收到修改稿日期: 2001-07-17

基金项目: 四川省应用基础研究资助项目

作者简介: 徐光亮 (1965-), 男, 硕士, 教授。

表厂生产的 YFX-2 型压蒸釜中, 加入蒸馏水, 在不同的温度和时间下进行水热反应. 取出试样后, 放到真空干燥器中干燥.

采用日本理学 D/max-III A 型 X 射线衍射仪进行物相研究, 英国 LEO S440 扫描电镜进行形貌和颗粒尺寸研究.

3 结果和讨论

3.1 前驱物配比的影响

图 1 是不同配比的前驱物分别在 200°C、8h 的条件下水热反应后粉体的 XRD 图谱. 当前驱物的 $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.2$ 时, 水热产物主要为 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 仅有少量 HA 合成; 当前驱物 $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$ 时, 水热产物为 HA. 但当前驱物 $n(\text{Ca})/n(\text{P})=2.0$ 时, 水热产物也只有 HA, 而无其他相. 值得注意的是, HA 的化学计量中 $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$, 因此, 对于 $n(\text{Ca})/n(\text{P})=2.0$ 的试样, 我们认为此时形成的是富钙的 HA.

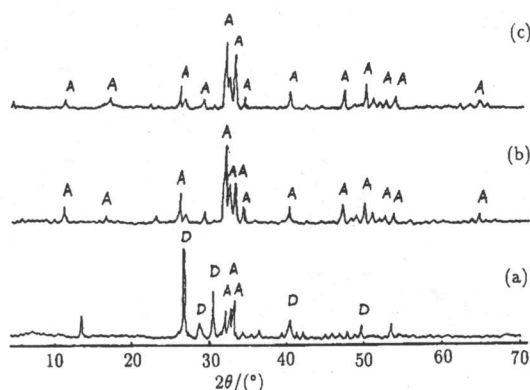


图 1 不同前驱物配比的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD of samples with different precursor ratios
(a) $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.2$, 200°C-8h; (b) $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$, 200°C-8h; (c) $n(\text{Ca})/n(\text{P})=2.0$, 200°C-8h (A: HA, D: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

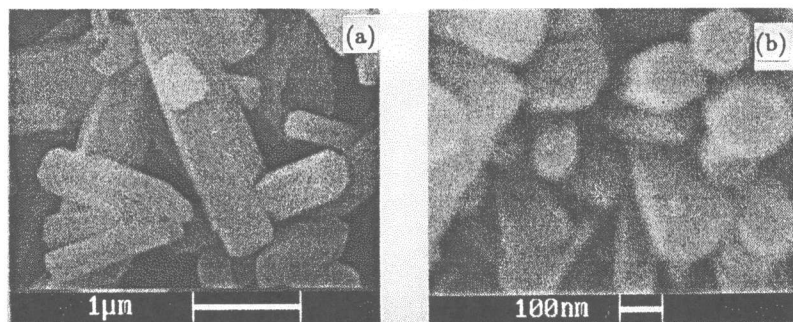


图 2 不同前驱物配比的 SEM 照片

Fig. 2 SEM of samples with different precursor ratios

(a) $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$, 200°C-8h; (b) $n(\text{Ca})/n(\text{P})=2.0$, 200°C-8h

图 2 为不同配比下粉体的 SEM 图, 由图可知, 水热合成的 HA, 无论是遵循化学计量的 HA, 还是富钙的 HA, 其形貌均为柱状, 端面为正六方形. 其中具体的原因尚待进一步研究.

3.2 水热反应温度的影响

图 3,4 分别为不同温度下, 同一配比水热处理相同时间后粉体的 XRD 图谱和 SEM 照片. 由图 3 可知, 当温度为 100°C 时, 此时的主要物相为 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, HA 量很低. 当温度 >150°C, 水热产物只有 HA, 未发现其它相形成. 但温度不同, HA 晶体的发育程度不同, 通过 XRD 图谱分析发现, 温度为 150°C 时, HA(111) 晶面 ($d=0.388\text{nm}$) 的衍射峰未出现, 而当温度升高到 200、250°C 时, (111) 晶面不仅出现, 且随着温度的升高, 衍射峰强度逐

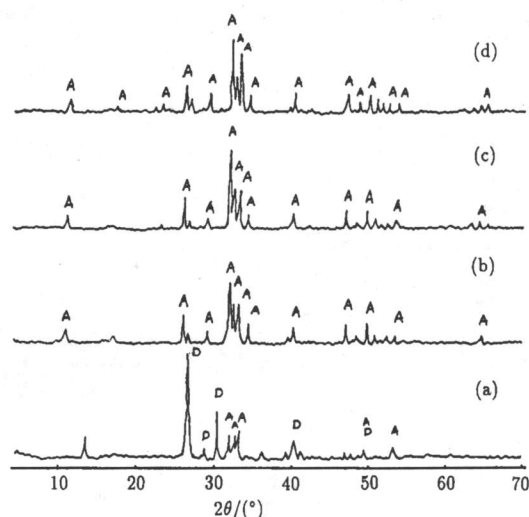


图 3 不同水热温度的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD of samples obtained at different temperatures

(a) $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$, 100°C -8h; (b) $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$, 150°C -8h; (c) $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$, 200°C -8h; (d) $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$, 250°C -8h (A: HA, D: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

渐增强, 同样, (210) 晶面 ($d=0.308\text{nm}$) 随温度的升高, 强度也增强, 说明 HA 结晶程度随水热温度的提高逐渐趋于完善.

150°C 、 200°C 时, (300) 晶面 ($d=0.2720\text{nm}$) 和 (112) 晶面 ($d=0.2778\text{nm}$) 的衍射强度与 HA 的标准衍射值对应较好, 当温度为 250°C 时, (300) 晶面的衍射强度相对有所增强, 说明温度较高, 有利于 HA 的 (300) 晶面的生长发育.

由图 4 可知, 温度为 100°C 时, 生成物多为片状, 仅有少量针状或柱状的产物, 其中片状的晶体为 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 针状或柱状的晶体为 HA. 当温度为 150°C , HA 基本上为叶状的晶体, 其端面尚未发育成正六方形, 200°C 以上, 端面已发育良好, 晶体趋于完整, 这与 XRD 的分析结果是一致的. 250°C 形成的 HA, 晶体发育已相当完整, 其端面粒度 $<100\text{nm}$.

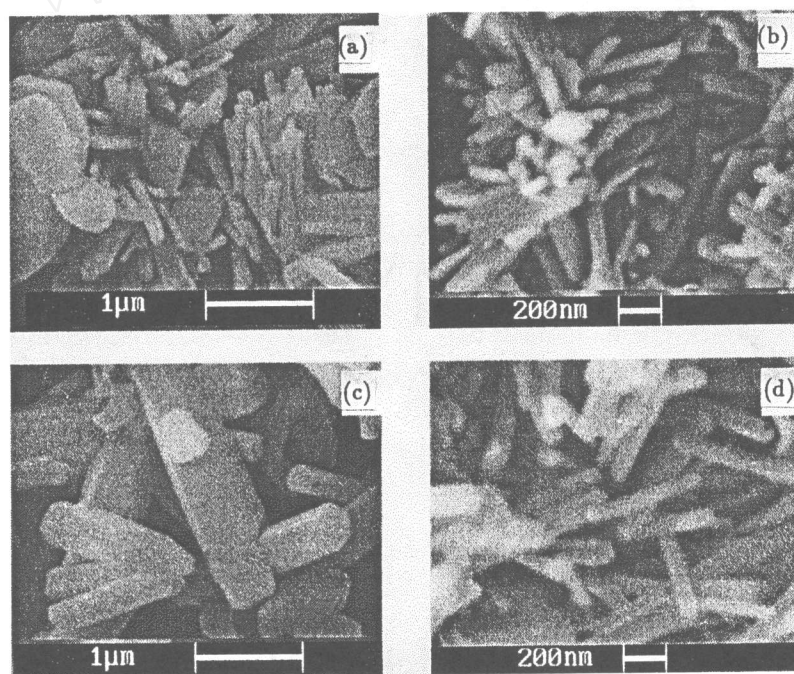


图 4 不同水热温度的 SEM 照片

Fig. 4 SEM of samples obtained at different temperatures

(a) $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$, 100°C -8h; (b) $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$, 150°C -8h; (c) $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$, 200°C -8h; (d) $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$, 250°C -8h

3.3 水热反应时间的影响

图 5 为不同反应时间, 同一配比在相同温度下进行水热处理后得到的粉体的 XRD 图谱. 由图可知, 随着时间的延长, 衍射峰强度增大. 当时间为 2h 时, HA 的各主强峰都已出现. 时间为 8h 时, (101) 晶面 ($d=0.526\text{nm}$) 衍射峰和 (111) 晶面 ($d=0.388$) 衍射峰出现, 且随着时间增加, 衍射强度增强, 说明 HA 结晶程度随水热时间的延长逐渐趋于完善. 时间为 24h 时, 相对来说, (300) 晶面衍射峰比 (112) 晶面衍射峰的衍射强度有所增强, 表明时间较长, 将有利于 (300) 晶面的发育, 结合前面的分析, 说明时间的延长与温度的提高, 对 (300) 晶面发育的贡献是相同的.

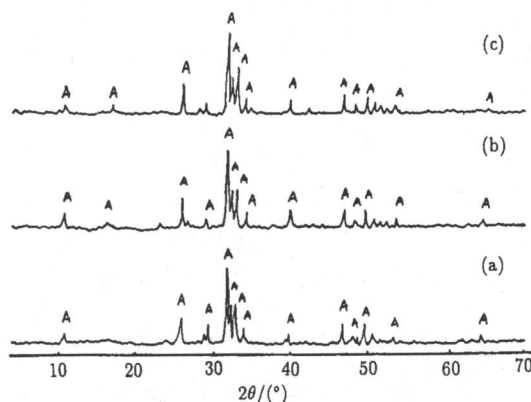


图 5 不同水热时间的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD of samples obtained for different reaction time

(a) $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$, 200°C -2h; (b) $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$, 200°C -8h; (c) $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$, 200°C -24h (A: HA)

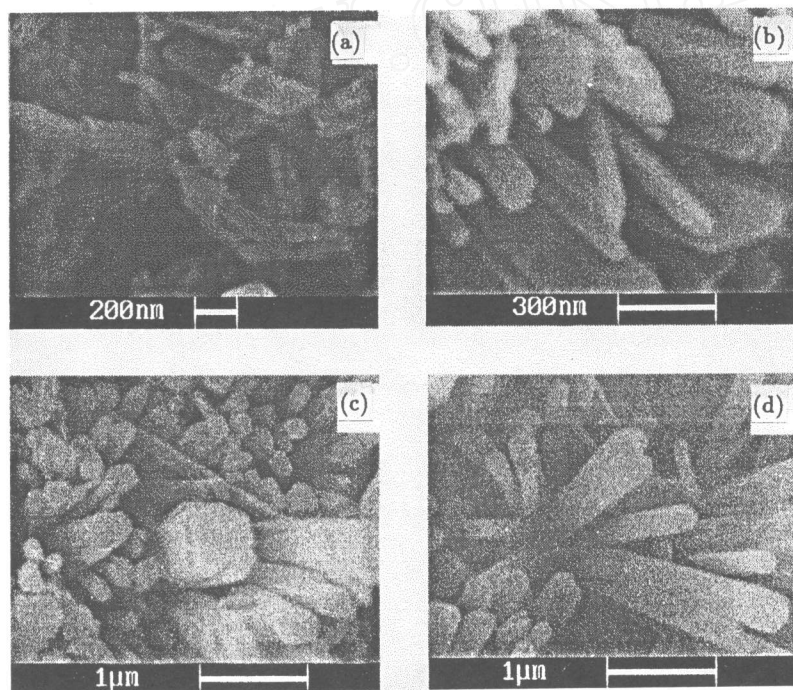


图 6 不同水热时间的 SEM 照片

Fig. 6 SEM of samples obtained for different reaction time

(a) $n(\text{C})/n(\text{P})=1.67$, 200°C -2h; (b) $n(\text{C})/n(\text{P})=1.67$, 200°C -4h; (c) $n(\text{C})/n(\text{P})=1.67$, 200°C -8h; (D) $n(\text{C})/n(\text{P})=1.67$, 200°C -24h

图 6 为不同反应时间, 同一配比在相同温度进行水热处理后得到的粉体的 SEM 图谱. 由图可以看出, 随反应时间的延长, 晶体发育趋于完善, 由片状、短柱状逐渐变为六方长柱状或六方针状, 且反应时间越长, 晶粒粒度越大. 当反应时间为 2h 时, 生成物晶形很难

看出, 4h 时, 晶体绝大部分为片状, 仅有极少一部分为针状, 而在 8h 以上, 明显可以看出 HA 的形貌为六方柱状或六方针状, 到 24h 晶体发育已非常完整.

4 结论

1. 采用 CaCO_3 和 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为前驱物, 通过水热合成可得到结晶完好、晶粒完整、分散性好、端面粒度 $< 100\text{nm}$ 的 HA 粉体.

2. 温度为 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 时, 前驱物 $n(\text{Ca})/n(\text{P})=1.67$, 合成了化学计量的 HA, 前驱物 $n(\text{Ca})/n(\text{P})=2.0$, 获得了富钙的 HA, 而未发现其它物相. 形貌均为柱状或针状, 端面为正六方形.

3. 水热合成的 HA 粉体随水热温度的提高及时间的延长, 晶体发育越完整, 粒度越大.

参考文献

- [1] Gricial R, Doremus R H. *J. Mat. Sci.:Mat. in Medicine*, 1992, **3**: 154-156.
- [2] Gottfredsen K, *et al.* *J. Biomed Mater. Res.*, 1995, **29**: 1223-1231.
- [3] Daculsi G, *et al.* *J. Biomed Mater. Res.*, 1990, **24**: 379-396.
- [4] 张德正, 王保峰, 纪元玉, 等. 中国陶瓷, 1998, **34(6)**: 24-26.
- [5] 邬鸿彦, 朱明刚, 孔令宜, 等. 河北轻化工学院学报, 1998, **19(1)**: 36-38.
- [6] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等 (SHI Er-Wei, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11(2)**: 193-206.
- [7] Laudise R A. In: Dryburgh P M ed. *Advanced Crystal Growth*. New York, London, Sydney, Tokyo: Prentice Hall, 1987. 267.
- [8] Pham M, Reuther H. *Journal of Materials Science-materials in Medicine*, 2000, **11**: 383-391.
- [9] Toyama T, Oshima A. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2001, **109**: 232-237.

Experimental Study on the Synthesis of Nano-Hydroxyapatite under Hydrothermal Condition

XU Guang-Liang, NIE Yi-Xia, LAI Zhen-Yu

(School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, China)

Abstract: Hydroxyapatite(HA) was synthesized by using CaCO_3 and $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as raw materials under hydrothermal condition. The relation between ratio of raw materials, hydrothermal temperature, reaction time and the resultant phases, changes of granularity, crystal appearance were studied by using SEM and XRD. This HA synthesized has a good crystal appearance, good dispersity, its end plane granularity is less than 100 nm.

Key words hydrothermal synthesis; Hydroxyapatite(HA); nano partical